

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-29440

⑮ Int. Cl.³
C 08 J 9/14
C 08 G 18/00
// C 08 L 75:00

識別記号 庁内整理番号
CFF 8927-4F
NGP 7602-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)1月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 発泡プラスチックの製造用の膨張かつ絶縁ガスとしての1, 1,
1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンの使用

⑰ 特 願 平1-134848

⑱ 出 願 平1(1989)5月30日

優先権主張 ⑲ 1988年6月1日 ⑳ 西ドイツ(DE) ㉑ P 38 18 692.6

㉒ 発 明 者 ウィルヘルム・ラムベ ドイツ連邦共和国デー5000 ケルン 80、ローゲンドル
ルツ フシュトラーセ 61

㉓ 発 明 者 クラウス・デーテ ドイツ連邦共和国デー5063 オヴェラース、ブツシエル
ル・ソメルフェルト ホフエン 11

㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーヴァークーゼン・バイエルヴェルク
ゲゼルシャフト (番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

発泡プラスチックの製造用の膨張かつ絶縁ガスとしての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンの使用

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 膨張剤を用いて独立気泡発泡体を製造する方法において、膨張剤として1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンを用いることを特徴とする上記方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

産業上の利用分野

本発明は、発泡プラスチック特にイソシアネートを基材とした発泡体好ましくはポリウレタン発泡体の製造のための絶縁ガスかつ膨張剤としての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン(R356)の使用に関する。

従 来 の 技 術

膨張剤を用いて発泡体が製造されることは公知

である。独立気泡発泡体において、膨張剤はまた、熱絶縁性の気泡ガスとして作用する。ポリウレタン、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、フェノール-ホルムアルデヒド等の発泡体のために最も広く用いられている絶縁かつ膨張ガスの中には、フルオロカーボンであるトリクロロフルオロメタン(R11)、ジクロロジフルオロメタン(R12)、トリクロロフルオロエタン(R113)等がある。しかしながら、これらのハロゲン化合物はそれらの高い安定性に一部起因して成層圏に入る能力があるという欠点があり、しかしてそれらの塩素分のために成層圏のオゾンの分解の一因となるといわれている。こういう理由で、クロロフルオロカーボンの世界的生産は現在制限されている。

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、オゾン層を損傷し得ないところの発泡プラスチックの製造用絶縁ガスかつ膨張剤を提供することである。

課題を解決するための手段

この目的は、絶縁かつ膨張ガスとして本発明に

特開平2-29440 (2)

従い1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンを用いることにより達成される。

〔発明の要約〕

本発明は、膨張剤を用いて独立気泡発泡体を製造する改良方法に関する。該改良は、膨張剤として1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンを用いることからなる。かかる独立気泡発泡体において、該膨張剤はまた絶縁ガスとして働く。本発明の化合物の好ましい使用は、イソシアネートを基材とした発泡体特にポリウレタン発泡体及び／又はポリイソシアネート発泡体の製造における使用である。

〔発明の詳述〕

本発明の一つの好ましい態様では、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンは、発泡プラスチックを基準として約2〜約30重量%の量（好ましくは2〜15重量%の量、一層好ましくは2〜8重量%の量）にて用いられる。

膨張ガスを用いる発泡プラスチックの製造は一般に公知である。イソシアネートを基材とした発

泡体の製造もまた公知であり、例えば独国特許公開明細書第1,694,142号、第1,694,215号及び第1,720,768号並びに「プラスチック便覧 (Kunststoff-Handbuch), 第VII巻, "ポリウレタン (Polyurethane)", 発行者フィーヴェーク (Vieweg) 及びヘヒトレン (Höchtlen), カール・ハンザー・フェアラーク (Carl-Hanser-Verlag), ミュンヘン, 1966」及びこの書物の新版 (編者ゲー・オエアテル (G. Oertel), カール・ハンザー・フェアラーク (Carl-Hanser-Verlag), ミュンヘン/ウィーン, 1983) に記載されている。

本発明に従って最も普通に用いられる発泡体は、イソシアネートを基材とした発泡体であってウレタン基、イソシアネート基、アロファネート基、ウレットジオン基、尿素基又はカルボジイミド基あるいはそれらの組み合わせを含有するものである。本発明は、主にポリウレタン発泡体及びポリイソシアネート発泡体の製造のために向けられる。

本発明によるポリウレタン発泡体は、膨張剤か

つ絶縁ガスとしての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンの存在下及び随意に当該技術において知られた他の成分及び助剤の存在下で、ポリイソシアネートを少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物と反応させることにより製造され得る。

イソシアネートを基材とした発泡体の製造のために適した物質には次のものがある：

(1) イソシアネート出発成分には、例えば「ヴェー・ジーフケン (W. Siefen), "ユスツス・リービッヒの化学年報 (Justus Liebigs Annalen der Chemie), " 562, 第75〜136頁」に記載のタイプの脂肪族、環状脂肪族、芳香脂肪族、芳香族及び複素環式ポリイソシアネートがある。適当なイソシアネートの例には、式



(式中、Qは約2〜約18個（好ましくは6〜10個）の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素基、約4〜約15個（好ましくは5〜10個）の炭素原子を含有する環状脂肪族炭化水素基、6〜約15個（好まし

くは6〜13個）の炭素原子を含有する芳香族炭化水素基あるいは約8〜約15個（好ましくは8〜13個）の炭素原子を含有する芳香脂肪族炭化水素基であり、そしてnは約2〜約4（好ましくは2〜3の数である。）

に相当するものがある。適当なかかるイソシアネートには、例えば独国特許公開明細書第2,832,253号の第10〜11頁に記載のポリイソシアネートがある。一般に、商業的に容易に得られ得るポリイソシアネート例えば2, 4-及び2, 6-トリレンジイソシアネート及びこれらの異性体の混合物 ("TDI"), アニリン-ホルムアルデヒド縮合物のホスゲン化によって得られるタイプのポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート ("粗型MDI"), 並びにカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアネート基、尿素基又はビウレット基を含有するポリイソシアネート ("変性ポリイソシアネート") 特に2, 4-及び／又は2, 6-トリレンジイソシアネートから及び4, 4'-及び／又は2,

特開平2-29440(3)

4'-ージフェニルメタンジイソシアネートから誘導される変性ポリイソシアネートがある。

(2) 他の適当な出発成分には、少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含有しかつ一般に約400ないし約10,000の範囲の分子量を有する化合物がある。かかる化合物は、例えばアミノ基、チオール基、カルボキシル基及び好ましくはヒドロキシル基を含有し得る。このタイプの好ましい化合物は、2~8個のヒドロキシル基を含有しかつ1000~6000の範囲（好ましくは2000~6000の範囲）の分子量を有する。このタイプの好ましい化合物の例には、少なくとも2個一般に2~8個（好ましくは2~6個）のヒドロキシル基を含有するポリエーテル及びポリエステル、並びに均質及び気泡質ポリウレタンの製造のために知られたタイプであって例えば独国特許公開明細書第2,832,253号の第11~18頁に記載のポリカーボネート及びポリエステルアミドがある。

(3) 他の随意的な出発成分には、少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含有しかつ

32~399の範囲の分子量を有する化合物がある。

このタイプの化合物は、例えばヒドロキシル基、アミノ基、チオール基又はカルボキシル基を含有し得る。好ましかかる化合物は、ヒドロキシル基及び／又はアミノ基を含有しそして鎖延長剤又は架橋剤として働く。これらの化合物は、一般に2~8個（好ましくは2~4個）のイソシアネート反応性水素原子を含有する。かかる化合物の例は、独国特許公開明細書第2,832,253号の第19~20頁に見られる。

(4) 1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンが、膨張かつ絶縁ガスとして用いられる。

(5) 助剤及び添加剤が随意に用いられ、これらのものには次のものがある：

a) 膨張剤としての水及び／又はたの易揮発性有機物質、

b) 少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含有しかつ一般に約400ないし約10,000の範囲の分子量を有する上記の化合物の量を基準として約10重量%までの量の追加的な公知の触

媒、

c) 表面活性添加剤例えば乳化剤及び気泡安定剤、

d) 反応遅延剤例えば酸性を示す物質（例えば、塩化水素酸又は有機酸ハロゲン化物）、公知の気泡調整剤（例えば、パラフィン、脂肪アルコール又はジメチルポリシロキサン）、顔料及び染料、公知の難燃剤（例えば、トリクレジルホスフェート）、老化及び天候の影響に対する安定剤、可塑剤、制カビ剤及び制菌剤、並びに充填剤（例えば、硫酸バリウム、ケイソウ土、カーボンブラック又は白亜）。

これらの随意的な助剤及び添加剤は、例えば独国特許公開明細書第2,732,292号の第21~24頁に記載されている。本発明に従って随意に用いられ得る表面活性添加剤、気泡安定剤、気泡調整剤、反応遅延剤、安定剤、難燃剤、可塑剤、染料、充填剤、制カビ剤及び制菌剤の更なる例並びにこれらの添加剤の使用及び作用態様に関する情報は、「プラスチック便覧（Kunststoff-Handbuch）、第

VI巻、発行者フューグ（Vieweg）及びヘヒトレン（Höchtlen）、カール・ハンザー・フエアラーク（Carl-Hanser-Verlag）、ミュンヘン、1966」の例えば第103~113頁に見られる。

イソシアネートを基材とした発泡体は、当該技術で公知の方法により製造される。例えば、本発明の方法に従うポリウレタン発泡体の製造は、公知のワンショット法、プレポリマー法又はセミプレポリマー法を用いて種々の成分の反応により行われ得る。かかる方法に従って発泡体を製造するために、機械例えば米国特許第2,764,565号に記載の機械がしばしば用いられ得る。本発明に従って用いられ得る加工機械に関する情報もまた、「プラスチック便覧（Kunststoff-Handbuch）、第VI巻、発行者フューグ（Vieweg）及びヘヒトレン（Höchtlen）、カール・ハンザー・フエアラーク（Carl-Hanser-Verlag）、ミュンヘン、1966」の例えば第121~205頁に見られる。

常温硬化発泡体もまた、本発明に従って製造され得る。英国特許第1,162,517号及び独国特許公

特開平2-29440 (4)

開明細書第 2,153,086号参照。

発泡体はまた、スラブ材発泡法又は積層法により製造され得る。

本発明に従って得られ得る生成物は、例えば屋根絶縁用絶縁シートとして用いられる。

実施例

次の例により、本発明の方法の詳細を更に説明する。上記に記述した本発明は、その精神又は範囲においてこれらの例により限定されるべきでない。下記の処理操作の条件についての公知の変更が用いられ得ることは、当業者により容易に理解されよう。別段指摘がなければ、温度はすべて摂氏度であり、百分率はすべて重量百分率である。(好ましい具体例の記載)

1. 1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロブタンの製造例 A

300mlのエタノール中の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロ-2-ブテン (「フッ素及び有機フルオロ化合物の製造、性質及び技術 (Preparation, Properties and Technology of Fluorine and

ールの圧力下にて水素化した。固体成分を炉別し、そして炉液を水で抽出した。有機相を分離し、そして分留により精製して1013ミリバールにて24~27℃の沸点を有する 125g (理論量の75%) の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロブタンを得た。¹⁹F-NMRスペクトルは、-10.7ppm にて共鳴を示した (標準物質CF₃CO₂H)。

例 C

50mlのテトラヒドロフラン中の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロ-2-ブromo-3-クロロ-2-ブテン (米国特許第 3,567,788号参照) (10g, 36ミリモル) を、水酸化ナトリウム(3.0g) 及びラネーニッケル(5g) の存在下、20~40℃の温度、20~40バールの水素圧下にて水素化した。反応混合物を例Bのようにして仕上げて、3.5g (理論量の59%) の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロブタンを得た。

例 D

300mlのエタノール中の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロ-2-クロロ-2-ブテンを、水酸化カ

Organic Fluoro Compounds)*, 編者シーエイチ・スレスナー(CH. Slessner)及びエス・アール・シュラム(S. R. Schram), マクグロウ・ヒル・ブック・カンパニー・インク(McGraw-Hill Book Company, Inc.), ニューヨーク, トロント, ロンドン, 1951, 第 817頁) (参照) (40g) を、ステンレス鋼製オートクレーブ中において水酸化カリウム (12g) 及びラネーニッケル (25g) の存在下、20℃にて3時間そして 100℃にて1時間水素で水素化した。圧力は、30~40バールの範囲であった。固体成分を炉過により反応混合物から分離し、そして炉液を蒸留して1013ミリバールにて25~30℃の沸点を有する16g の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロブタンを得た。質量スペクトルは、166 の m/eを示した。

例 B

800mlのジグリメ中の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロ-2-クロロ-2-ブテン(199g, 1モル) を、水酸化ナトリウム (45g) 及びラネーニッケル (30g) の存在下、20~40℃の温度、20~40バ

リウム (12g) 及びラネーニッケル (25g) の存在下、20~100℃の温度、20~40バールの圧力下にて水素化した。固体成分を炉別し、そして炉液を水で抽出した。有機相を分離し、そして蒸留により精製して1013ミリバールにて24~27℃の沸点を有する15.5g (理論量の47%) の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロブタンを得た。

例 E

50mlのテトラヒドロフラン中の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロ-2, 3-ジクロロ-2-ブテン (米国特許第 3,567,788号参照) (23.5g, 0.1モル) に、水酸化ナトリウム(8.5g) 及び触媒としてのカーボン上に担持された5重量%パラジウム(3g) を添加した。この混合物を、20~40℃の温度、20~40バールの圧力下にて水素で水素化した。反応混合物を例Bのようにして仕上げて、8.0g (理論量の75%) の1,1,1,4,4,4 -ヘキサフルオロブタンを得た。

特開平2-29440(5)

II. ポリウレタン発泡体の製造

例1

シロキサン、プロピレングリコール及び水の溶液にプロピレンオキシドを添加することによって得られたポリエーテル(ヒドロキシル価380)100g、気泡安定剤としてのシロキサン-ポリエーテルコポリマー2g、水3.8g及び触媒としてのジメチルクロヘキシルアミン3gを混合した。この混合物100gを膨張剤としての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン15gと激しく混合した(実験室かくはん機)。

この混合物を粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(152g)とともに発泡させて、硬質ポリウレタン発泡体を得た。発泡及び物理的データは次の通りであった:

ク リ ー ム 時 間 (s)	10
ゲ ル 時 間 (s)	44
自 由 総 密 度 (kg/ml)	25
気 泡 の 形 態	細かい

例3

プロピレンオキシドをトリメチロールプロパンに添加することによって得られたポリエーテル(ヒドロキシル価56)91g、モノエチレングリコール9g及び水0.1gを混合した。この混合物100gを膨張剤としての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン15gと激しく混合した(実験室かくはん機)。

この混合物を粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(56g)とともに発泡させて、強靱で弾性のポリウレタン発泡体を得た。発泡及び物理的データは次の通りであった:

ク リ ー ム 時 間 (s)	35
ゲ ル 時 間 (s)	105
自 由 総 密 度 (kg/ml)	127
気 泡 の 形 態	細かい

例4

プロピレンオキシドをトリメチロールプロパンに添加することによって得られたポリエーテル(ヒドロキシル価56)100g、水3g、気泡安定剤

例2

プロピレンオキシドをトリメチロールプロパンに添加することによって得られたポリエーテル(ヒドロキシル価950)60gプロピレンオキシドをトリメチロールに添加することによって得られたポリエーテル(ヒドロキシル価56)40g、水0.5g及び気泡安定剤としてのシロキサン-ポリエーテルコポリマー2gを混合した。この混合物100gを膨張剤としての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン10gと激しく混合した(実験室かくはん機)。

この混合物を粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン(164g)とともに発泡させて、高総密度の硬質ポリウレタン発泡体を得た。発泡及び物理的データは次の通りであった:

ク リ ー ム 時 間 (s)	80
ゲ ル 時 間 (s)	130
自 由 総 密 度 (kg/ml)	73
圧縮した全総密度 (kg/ml)	350
気 泡 の 形 態	細かい

としてのシロキサン-ポリエーテルコポリマー1g及びジブチルスズジラウレート0.05gを混合した。この混合物100gを膨張剤としての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン10gと激しく混合した(実験室かくはん機)。

この混合物をトリレンジイソシアネート(41g)とともに発泡させて、可視性ポリウレタン発泡体を得た。発泡及び物理的データは次の通りであった:

ク リ ー ム 時 間 (s)	7
ゲ ル 時 間 (s)	100
自 由 総 密 度 (kg/ml)	27
気 泡 の 形 態	細かい

本発明は、次の態様を含む:

(I) 膨張剤を用いて独立気泡発泡体を製造する方法において、膨張剤として1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンを用いることを特徴とする上記方法。

(II) 発泡体を基準として2~30重量%の量の1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンを用いる、上

特開平2-29440(6)

記(1)記載の方法。

を用いる、上記(8)記載の方法。

(3) 発泡体を基準として2～15重量%の量の1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンを用いる、上記(1)記載の方法。

代理人の氏名 川原田 一 穂

(4) 発泡体を基準として2～8重量%の量の1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンを用いる、上記(1)記載の方法。

(5) 発泡体がイソシアネートを基材とした発泡体である、上記(1)記載の方法。

(6) 発泡体がポリウレタン発泡体である、上記(1)記載の方法。

(7) 発泡体がポリイソシアヌレート発泡体である、上記(1)記載の方法。

(8) 膨張剤かつ絶縁ガスとしての1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタンの存在下でポリイソシアネートを少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含有する化合物と反応させることからなる、ポリウレタン発泡体の製造方法。

(9) ポリウレタン発泡体を基準として2～8重量%の量の1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロブタン

第1頁の続き

⑦発明者	デイトマル・ビエレ フエルト	ドイツ連邦共和国デー430 ラティンゲン 6、ブオイ ツエーネル・シュトラッセ 13
⑧発明者	アルブレヒト・マーホ ールド	ドイツ連邦共和国デー5090 レーヴアークーゼン1、カ ール・デュイスベルグ・シュトラッセ 329
⑨発明者	ミヒヤエル・ネゲーレ	ドイツ連邦共和国デー5000 ケルン 80、ヴォルフスカ ウル 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. **PCT/JP03/05332**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G18/06, C08J9/14, (C08G18/06, C08G101:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C08J9/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-343326 A (BASF AG.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims; Par. Nos. [0048], [0049] & DE 19817507 A & EP 952169 A1	1, 5-13, 16, 17, 20, 21 2-4, 14, 15, 18, 19
E, X	JP 2003-206330 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1, 5-13, 16, 17, 20, 21 2-4, 14, 15, 18, 19
E, Y		

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2003 (01.08.03)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2003 (19.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.